

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-033751

(43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.Cl.

C07D239/54
C01B 31/02
G03C 1/73
G03F 7/038

(21)Application number : 05-202514

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.1993

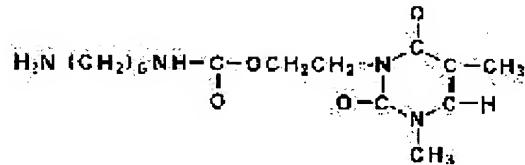
(72)Inventor : AOKI NOBUO
INAGI YOSHIAKI
MOCHIZUKI EIKO

(54) FULLERENE DERIVATIVE AND PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new fullerene derivative containing pyrimidine groups and suitable as a resist for photolithography suitable for production of semiconductor elements such as LSI using far-ultraviolet rays as a resource.

CONSTITUTION: 1-Methyl-3-hydroxyethylthymine is allowed to react with carboxyldimidazole in dimethylformamide at 60° C to effect imidazolidation, then an equimolar amount of hexamethylenediamine is added to effect the reaction at room temperature to give a compound containing a pyrimidine group of the formula. High-purity C60 fullerene is added to the product molten at 70° C to effect their reaction to give the objective pyrimidine group-containing fullerene derivative which is useful in a photosensitive material as a resist for photolithography suitable for production of semiconductor elements such as LSI.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-33751

(43)公開日 平成7年(1995)2月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 D 239/54				
C 01 B 31/02	1 0 1 Z			
G 03 C 1/73		9413-2H		
G 03 F 7/038	5 0 5			
		8615-4C	C 07 D 239/ 54 審査請求 未請求 請求項の数 2	Z FD (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-202514	(71)出願人	000004444 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
(22)出願日	平成5年(1993)7月26日	(72)発明者	青木 信雄 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
		(72)発明者	稻木 良昭 大阪府箕面市外院3-18-28
		(72)発明者	望月 衛子 大阪府吹田市山田東4-41-3-1007
		(74)代理人	弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】 フラーレン誘導体および感光材料

(57)【要約】

【目的】 新規なフラーレン誘導体、および遠紫外線を光源とするLSI等の半導体素子製造に適したフォトリソグラフィーのレジストとして好適な感光材料を開発する。

【構成】 ピリミジン基含有フラーレン誘導体、およびピリミジン基含有フラーレン誘導体からなる感光材料により目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピリミジン基含有フラーレン誘導体。

【請求項2】 ピリミジン基含有フラーレン誘導体からなる感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なフラーレン誘導体に関する。また本発明は新規なフラーレン誘導体からなる感光材料に関し、より詳しくはLSI等の半導体素子の製造に適した感光材料に関する。更に詳しくは遠紫外線を光源とする半導体素子製造用フォトリソグラフィーのレジストとして好適な感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで半導体素子製造用フォトリソグラフィーにおいて、g線(436nm)やi線(366nm)等の紫外線を光源とし、レジストとしてはノボラック型フェノール樹脂(以下ノボラック樹脂と略す)に感光成分であるキノンジアジド化合物を添加したポジ型レジストが広く使用されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】LSI等の半導体素子は近年ますます微細化しフォトリソグラフィーに対する要求も年々厳しくなっている。現在では最小線幅がハーフミクロン(0.5μm)、更にはクォーターミクロン(0.25μm)という高解像度のパターン形成が求められるに至っている。そのためKrfエキシマーレーザー光(248nm)等の遠紫外線を光源とするリソグラフィーが検討されているが、遠紫外光で十分な感度と解像度を示すレジストがまだ開発されていない。このため半導体業界では遠紫外光源に対して高い解像度と感度を示す新しいレジストの出現が強く求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題点を解決し、遠紫外光に対して高解像度と高感度を示すレジストを提供するものである。すなわち本発明はピリミジン基含有フラーレン誘導体に関し、また該フラーレン誘導体からなる感光材料に関する。

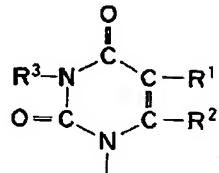
【0005】本発明においてピリミジン基含有フラーレン誘導体とは、ピリミジン基を分子内に有するフラーレン誘導体であってフラーレンにピリミジン基を導入することにより得ることができる。

【0006】本発明においてフラーレンとは別名カーボンクラスターとも称される炭素同素体をさす。これまでに知られているフラーレンとしては分子式でC₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆等がある。本発明においてはこれらフラーレンの1種類または2種類以上からなる混合物を用いることができる。これらのうちC₆₀およびC₇₀が好ましく、特にC₆₀が本発明のフラーレンとして好ましく使用できる。本発明においてピリミジン基とは下記の式1(化

1) または式2(化2)で表される構造の官能基を指す。

【0007】

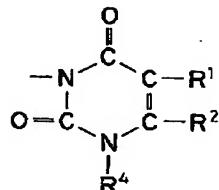
【化1】



(式1)

【0008】

【化2】



(式2)

【0009】式1および式2において、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ水素、アルキル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、シアノ基、カルボキシル基から成る群から選ばれる基を示す。アルキル基としては炭素数1～24、好ましくは炭素数1～12のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などを例示することができる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素を例示することができる。ハロアルキル基としては、前記アルキル基にフッ素、塩素、臭素、沃素のハロゲン原子が1または2以上置換したもののが用いられる。

【0010】ピリミジン基は、使用する光源の波長に応じて適当な基を選択することができるが、好ましく使用できるピリミジン基としてウラシル-1-イル基、チミン-1-イル基、5-シアノウラシル-1-イル基、5-ブロモウラシル-1-イル基、6-メチルウラシル-1-イル基、6-シアノウラシル-1-イル基、ウラシル-3-イル基、チミン-3-イル基、5-シアノウラシル-3-イ基、5-ブロモウラシル-3-イル基、6-メチルウラシル-3-イル基、6-シアノウラシル-3-イル基、1-メチルチミン-3-イル基、1-メチル-6-シアノウラシル-3-イル基を、特に好ましく使用できるピリミジン基として1-メチルチミン-3-イル基と1-メチル-6-シアノウラシル-3-イル基を挙げることができる。

【0011】ピリミジン基のフラーレンへの導入は種々の方法で行うことができ、特に制限はない。例えば1-メチル-3-アミノエチルチミンをフラーレンに付加させることにより1-メチルチミン-3-イル基を導入することができる。

【0012】フラーレン誘導体中のピリミジン基の量はそのピリミジン基の光反応性に応じて選択することができる。

きるが、通常はフラーレン1モルに対して1.0から10.0モル、好ましくは1.5から6.0モル、特に好ましくは2.0から4.0モルの範囲で使用できる。

1.0モルよりも少ないと感光性が不足する。また10.0モルよりも多いと保存安定性が低下する。

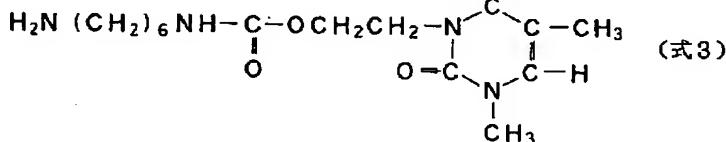
【0013】また本発明のフラーレン誘導体の有機溶剤への溶解性を向上させるために、必要に応じて、ビリミジン基以外の官能基を導入することもできる。例えばn-ドデシルアミンをフラーレンに付加させることによりドデシルアミノ基を導入することができる。しかしながら本発明の効果を十分に発揮するためにはこれら官能基の量はフラーレン誘導体全体の20重量%以下であることが望ましい。

【0014】本発明の感光材料に、必要に応じて、ポリスチレンやフェノール樹脂等の樹脂を添加することもできるが、本発明の効果を十分に発揮するためにはこれら樹脂の添加量は20重量%以下であることが望ましい。

【0015】本発明の感光材料は従来の感光材料と比べてドライエッキングに対する耐性が極めて高いという特長を有している。例えばC.F.ガスを用いた反応性イオニエッキングに対して従来の感光材料の40倍から60倍の耐性を有している。このため感光材料として使用する際にその膜厚を通常の数十分の一にすることが可能である。この結果従来の感光材料よりも著しく高い解像度と感度を示す。

【0016】本発明の感光材料は基板上に通常2から200nm、好ましくは5から100nm、特に好ましくは10から50nmの膜厚で被膜を形成して使用する。2nmよりも薄いと薄膜の均一性がやや低下する。また200nmよりも厚いと本発明の特長を十分には発揮できない。

【0017】被膜の形成法としてはスピンドルコート(回転*



【0023】式3の化合物を70°Cに加熱し溶融させた状態で高純度C60(純度99.8%、真空冶金株式会社製)を加えて1時間反応させた。NMR分析と質量分析および元素分析の結果、生成物は式3の化合物が末端のアミノ基の位置でC60の1分子に平均2.1個付加したものであることがわかった。上記生成物0.3gをトルエン100gに溶解して均一な溶液を調製した。この溶液をシリコンウェハーにスピンドルコートし更に予備加熱することにより、レジスト薄膜を22.2nmの膜厚で形成した。このレジストにKRFエキシマレーザー光(248nm)を所定量露光した後にトルエンで1min現像することにより感度特性曲線を作成し、感度(数

*塗布)、蒸着等種々の方法が使用できるがスピンドルコートが最も好ましい。その場合は本発明の感光材料の溶液を塗布することになる。溶剤としては本発明の感光材料を溶解するものはすべて使用できるが、好ましい溶剤として芳香族系溶剤を、その中で特に好ましい溶剤としてトルエン、キシレン、ブソイドクメン等を挙げることができる。その濃度は形成する膜厚に応じて調整するが通常0.1から1重量%である。

【0018】本発明の感光材料は紫外線の露光でビリミジン基が二量化して溶剤に不溶となるので、いわゆるネガ型のレジストとして機能する。

【0019】本発明の感光材料に使用する光源の波長に制限はないが、波長が240から320nmの遠紫外線に対して特に効果が高く、高解像度と高感度を示す。

【0020】現像に関しては、未露光部を溶解する溶剤はすべて現像液として使用することができ特に制限はないが、好ましい現像液として芳香族系溶剤を、その中で特に好ましい現像液としてトルエンとキシレンを挙げることができる。現像の温度と時間に特に制限は無いが、通常20から30°Cの温度で30から200秒間現像液に浸漬して行う。

【0021】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例) 1-メチル-3-ヒドロキシエチルチミンをジメチルホルムアミド中でカルボニルジイミダゾールと60°Cで反応させてイミダゾリド化した後に等モルのヘキサメチレンジアミンを加えて室温で反応させ、式3(化3)の化合物を得た。

【0022】

【化3】

値が小さいほど高感度)と解像度の目安であるγ値(数値が大きいほど解像度が高い)を求めた。表1にレジスト性能の評価結果を示す。

【0024】(比較例) フェノール11.4g、m-クレゾール26.1g、37%ホルムアルデヒド水溶液28.5g、シュウ酸二水物0.61g、イオン交換水3.6g、エチルセロソルブアセテート12.0gを300mLのセバラブルフラスコに仕込み、110°Cで3時間加熱攪拌し反応させた。後処理の後エチルセロソルブアセテートを蒸留除去してノボラック樹脂を回収した。平均分子量は1万3000であった。このノボラック樹脂90重量部に、ナフトキノンジアジド型ボジ型

感光剤10重量部を均一に混合することによりポジ型レジストを調製した。このレジストを10重量%含むエチルセロソルブアセテート溶液から、1240nmの膜厚の被膜を形成した。Krfエキシマレーザーで露光後にアルカリ水溶液で1min現像することにより、実施例*

レジスト性能の評価結果

	感度 (mJ/cm ²)	γ 値
実施例のレジスト	35	12.5
比較例のレジスト	230	3.1

*と同様にして感度と γ 値を求めた。表1にレジスト性能の評価結果を合わせて示す。

【0025】

【表1】

【0026】表1からも明らかなように実施例のレジストはKrfエキシマレーザー光源に対して極めて高い感度と解像度を有していることが分かる。

【0027】【CF₄反応性イオンエッティング試験】試験用の被膜はレジスト性能の評価の場合と同様にして作製した。実施例のレジストはネガ型であるから感度相当量のKrfエキシマレーザーを露光しこれを現像したも※

※のを試験した。比較例のレジストはポジ型であるから未露光で現像したものも試験した。試験はSamco株式会社製の反応性イオンエッティング装置RIE-1を用いてCF₄ガス圧力0.10torr、出力100Wの条件で行った。結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

CF₄反応性イオンエッティング試験の結果

	初期膜厚 (nm)	エッティング速度 (nm/min)	エッティングに耐える時間 (min)
実施例のレジスト	22.2	2.0	11
比較例のレジスト	1240	130	10

【0029】表2からも明らかのように実施例のレジストは比較例のレジストの約60倍のエッティング耐性を有している。このため、比較例のレジストに比してはるかに薄い膜厚でもエッティングに耐える（膜厚がゼロになるまでの）時間の長さは同等である。

【0030】

【発明の効果】上述の通り本発明の感光材料はドライエッティング耐性が極めて強いために極めて薄い膜厚で使用でき、このため遠紫外光源に対して非常な高解像度と高感度を示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.